

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-248223
(43)Date of publication of application : 12.09.2000

(51)Int.Cl.

C09D127/12
C09D183/08
// C08G 77/24

(21)Application number : 11-051278

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1999

(72)Inventor : FURUKAWA YUTAKA
KODERA MASAMI

(54) FLUORORESIN COATING AND TREATED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition which can form coating films having excellent water repellency, excellent snow accretion resistance, and the like, does not permit the adhesion of exhaust gases, and the like, to coating films, and does not deteriorate the water repellency by adding a fluororesin and a specific fluorosilicon compound.

SOLUTION: This coating composition comprises (A) a fluororesin and (B) a fluorosilicon compound containing (B1) an organosiloxane unit comprising a monovalent fluorine-containing organic group of the formula: X-Rf (Rf is a monovalent polyfluorohydrocarbon group or a monovalent polyfluorohydrocarbon group containing an etheric oxygen atom; X is a divalent organic group). The component B is preferably a compound which has two or more organosiloxane units and essentially contains (B1) the organosiloxane unit and (B2) a unit comprising the monovalent hydrolyzable organic group of the formula: (CH₂)_aSi(R₁)_{3-b}(Y)_b [R₁ is a monovalent organic group; Y is a hydrolyzable group; (a) is ≥1; (b) is 1-3] bound to a silicon atom.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-248223

(P2000-248223A)

(43)公開日 平成12年9月12日 (2000.9.12)

(51)Int.Cl.
C 0 9 D 127/12
183/08
// C 0 8 G 77/24

識別記号

F I
C 0 9 D 127/12
183/08
C 0 8 G 77/24

テ-マ-ト(参考)
4 J 0 3 5
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-51278

(22)出願日 平成11年2月26日 (1999.2.26)

(71)出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72)発明者 古川 豊
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(72)発明者 小寺 真美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フッ素樹脂塗料および処理物品

(57)【要約】

【課題】 優れた撥水性とその耐久性に優れた塗料組成物
および処理基材の提供。

【解決手段】 フッ素樹脂と、フルオロシリコーン化合物
(ケイ素原子に1価含フッ素有機基が結合したオルガノ
シリキサン単位を含む化合物)を含む塗料組成物。さら
に、無機酸化物(光触媒作用を有する酸化チタン、シリ
カ等)を含むことで耐汚れ性等の機能も付与。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素樹脂と下記フルオロシリコーン化合物(A)とを含む塗料組成物。

フルオロシリコーン化合物(A)：ケイ素原子に下式1で表される1価含フッ素有機基が結合したオルガノシロキサン単位(A¹)を含むフルオロシリコーン化合物。

-X-R' ··· 式1

ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R'：1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基。

X：2価有機基。

【請求項2】フルオロシリコーン化合物(A)が、オルガノシロキサン単位が2個以上重合した化合物であり、該オルガノシロキサン単位としてオルガノシロキサン単位(A¹)、および、ケイ素原子に下式2で表される1価加水分解性有機基が結合したオルガノシロキサン単位(A²)、を必須とするフルオロシリコーン化合物である請求項1に記載の塗料組成物。

- (CH₂)_n Si(R¹)_{3-b} (Y)_b ··· 式2

ただし、式2中の記号は以下の意味を示す。

R¹：1価有機基。

Y：加水分解性基。

a：1以上の整数。

* b : 1, 2または3。

【請求項3】フルオロシリコーン化合物(A)が下式3で表される化合物である請求項2に記載の塗料組成物。ただし、式3中の記号は以下の意味を示す。また、式3におけるオルガノシロキサン単位の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R¹⁰、R¹¹、R¹²、およびR¹³：それぞれ独立に1価有機基を示し、下式1で表される1価含フッ素有機基または下式2で表される1価加水分解性有機基であってもよい。

R²：下式1で表される1価含フッ素有機基。

R⁷：下式2で表される1価加水分解性有機基。

n : 1以上の整数。

m : 1以上の整数。

R'：1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基。

X : 2価有機基。

k : 0以上の整数。

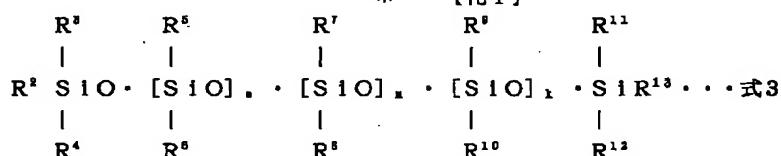
R¹ : 1価有機基。

20 Y : 加水分解性基。

a : 1以上の整数。

b : 1, 2または3。

【化1】



-X-R' ··· 式1

- (CH₂)_n Si(R¹)_{3-b} (Y)_b ··· 式2

【請求項4】フッ素樹脂とフルオロシリコーン化合物(A)と、さらに無機酸化物とを含む請求項1、2または3に記載の塗料組成物。

【請求項5】無機酸化物が酸化チタンまたはシリカである請求項4に記載の塗料組成物。

【請求項6】フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体樹脂またはフッ化ビニル樹脂である請求項1～5のいずれかに記載の塗料組成物。

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の塗料組成物を用いて塗膜を形成した処理物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フッ素樹脂とフルオロシリコーン化合物を含む塗料組成物および処理物品に関する。

【0002】

【従来の技術】従来の塗料組成物には、フルオロオレフィンと種々の炭化水素との共重合体による1成分系の塗料組成物、または、テトラフルオロエチレンもしくはフ

ッ化ビニリデンを主成分とし、アクリル樹脂を混合した30 2成分系の塗料組成物がある。しかし、これらの塗料組成物を用いて形成した塗膜(以下、塗膜ともいう。)の撥水性は水の接触角で表すと80度前後であり、屋外で使用した場合、排気ガス、砂塵、粉塵等が塗膜表面に付着することにより、撥水性が低下する問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、処理基材表面の撥水性の低下は、塗膜の表面に排気ガス等の有機物質が付着し、さらにその有機物質に粉塵や砂塵が付着して表面を覆うことにより起因することをつきとめ、こうした原因を取り除く視点から本発明を完成させた。

【0004】本発明は撥水性、難着雪性または難着氷性に優れる塗膜を形成できる塗料組成物の提供を目的とする。また、排気ガス、砂塵または粉塵等が塗膜の表面に付着せず、撥水性が低下しない、強度の向上した塗膜を形成できる塗料組成物の提供を目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、フッ素樹脂と下記フルオロシリコーン化合物(A)とを含む塗料組成物である。

50 フルオロシリコーン化合物(A)：ケイ素原子に下式1

で表される1価含フッ素有機基が結合したオルガノシロキサン単位(A^1)を含むフルオロシリコーン化合物。
 $-X-R'$ ··· 式1

ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R' : 1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基。

X : 2価有機基。

【0006】

【発明の実施の形態】本明細書において「有機基」は炭素原子を含む基をいい、「炭化水素基」は、「エーテル性の酸素原子を含む」等の記載がないかぎり、炭素原子と水素原子のみからなる基をいう。炭化水素基は、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、脂肪族炭化水素基が好ましく、特にアルキル基が好ましい。

【0007】本発明の塗料組成物は、撥水性に優れたフルオロシリコーン化合物(A)を含むことを特徴とする。フルオロシリコーン化合物(A)は、ケイ素原子に下式1で表される1価含フッ素有機基が結合したオルガノシロキサン単位(A^1)を含むフルオロシリコーン化合物である。すなわち、シロキサン単位のケイ素原子にエーテル性の酸素原子を含んでいてもよい1価ポリフルオロ炭化水素基が結合したオルガノシロキサン単位を含む化合物である。

$-X-R'$ ··· 式1

ただし、式1中の記号は以下の意味を示す。

R' : 1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基。

X : 2価有機基。

【0008】また、フルオロシリコーン化合物(A)は、オルガノシロキサン単位が2個以上重合した化合物であり、該オルガノシロキサン単位としてオルガノシロキサン単位(A^1)、および、ケイ素原子に下式2で表される1価加水分解性有機基が結合したオルガノシロキサン単位(A^2)、を必須とするフルオロシリコーン化合物である。

$-(CH_2)_aSi(R^1)_{3-b}(Y)_b$ ··· 式2

ただし、式2中の記号は以下の意味を示す。

R^1 : 1価有機基。

Y : 加水分解性基。

a : 1以上の整数。

b : 1、2または3。

【0009】1価含フッ素有機基(式1)における R' は、1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性の酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基、を示す。1価ポリフルオロ炭化水素基である場合、該基は1価炭化水素基の水素原子の2個以上がフッ素原子に置換された基であり、ポリフルオロアルキル基が好ましい。

【0010】1価ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素原子の割合は、(1価ポリフルオロ炭化水素基中のフッ素

原子数) / (1価ポリフルオロ炭化水素基に対応する同一炭素原子数の炭化水素基中の水素原子数) × 100(%)で表現した場合に60%以上であるのが好ましく、特には80%以上であるのが好ましく、さらには実質的に100%である場合、すなわち1価炭化水素基の水素原子の実質的に全てがフッ素原子に置換された「1価ペルフルオロ炭化水素基」であるのが好ましい。

【0011】また、1価ポリフルオロ炭化水素基は、直鎖構造であっても分岐構造であってもよく、直鎖構造特に好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分の炭素数1~3程度の短鎖であるのが好ましく、分岐部分が1価ポリフルオロ炭化水素基の末端部分に存在している構造が好ましい。1価ポリフルオロ炭化水素基の炭素数は1~18が好ましく、特に4~12が好ましい。さらに、1価ポリフルオロ炭化水素基としては、ポリフルオロアルキル基が好ましく、ペルフルオロアルキル基がより好ましい。ペルフルオロアルキル基の炭素数は1~18が好ましく、特に4~12が好ましい。

【0012】1価ポリフルオロ炭化水素基の具体例としては、以下に示す例が挙げられる。なお、以下の具体例中には、それぞれ構造異性の基に相当する基も含まれる。

C_4F_9 - [ただし、 CF_3 、 $(CF_3)_2$ -、 $(CF_3)_3$ 、 $CF(CF_3)_2$ -等の構造異性の基のいずれであってもよい]、 C_5F_{11} - [ただし、 CF_3 、 $(CF_3)_2$ -、 $(CF_3)_3$ 、 $CF(CF_3)_2$ -、 $(CF_3)_4$ 、 CCF_3 -、 $CF_3(CF_3)_2$ -等の構造異性の基のいずれであってもよい]、 C_6F_{13} - [ただし、 CF_3 、 $(CF_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ -等の構造異性の基のいずれであってもよい]、 C_7F_{15} -、 $C_{11}F_{21}$ -、 $C_{12}F_{23}$ -、 $C_{14}F_{25}$ -、 $C_{16}F_{27}$ -、 $C_{18}F_{29}$ -、 $C_{20}F_{31}$ -、 HC_tF_{2t} - (t は1以上の整数)。

【0013】また、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基とは、上記の1価ポリフルオロ炭化水素基中の炭素-炭素結合間、または、上記の1価ポリフルオロ炭化水素基の結合末端の炭素原子にエーテル性の酸素原子が挿入された基をいい、1価ポリフルオロ炭化水素基中の炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子が結合した基が好ましい。

【0014】エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基としては、ポリフルオロオキシアルキレン部分を含む基が好ましく、特にペルフルオロオキシアルキレン部分を含む基が好ましく、とりわけ、ペルフルオロオキシアルキレン部分を含みかつ末端がペルフルオロアルキル基である基が好ましい。該ペルフルオロオキシアルキレン部分としては、ペルフルオロオキシメチレン、ペルフルオロオキシエチレン、ペルフルオロオキシプロピレン、ペルフルオロオキシブチレン等が挙げられ

る。

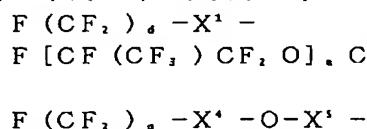
【0015】エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基の具体例としては、以下に示す例が挙げられる。

【0016】

【化2】 $CF_3, (CF_2)_u OCF(CF_3)_v$ 、
 $F[CF(CF_3)_u CF_2 O], CF(CF_3)_u CF_2$
 $CF_3 - (u \text{は1以上の整数})$ 、
 $F[CF(CF_3)_u CF_2 O], CF(CF_3)_v - (v \text{は1以上の整数})$ 、
 $F(CF_2, CF_2, CF_2, O), CF_2, CF_2 - (v \text{は1以上の整数})$ 、
 $(CF_2, CF_2, O), CF_2, CF_2 - (w \text{は1以上の整数})$ 。

【0017】1価含フッ素有機基(式1)中のXは2価有機基であり、2価炭化水素基、または、炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を含む2価炭化水素基、を示す。2価炭化水素基としては、アルキレン基が好ましく、直鎖構造であっても分岐構造であってもよい。とりわけ、 $-(CH_2)_i -$ (ここで、iは1~20の整数、好ましくは4~8の整数である。)で表される直鎖構造のアルキレン基が好ましい。分岐構造である場合には、分岐部分の炭素数が1~3程度の短鎖のものが好ましい。炭素-炭素結合間にエーテル性酸素原子を含む2価炭化水素基としては、上記アルキレン基の炭素-炭素結合間の1か所にエーテル性酸素原子が挿入された基が好ましい。

【0018】1価含フッ素有機基(式1)は、下式1a、下式1b、または下式1cで表される基であるのが好ましい。ただし、式1a、式1b、および式1c中の*30



【0022】式1a'の具体例を挙げる。下式中のペルフルオロアルキル基は、直鎖構造であるのが好ましい。

$C_4 F_9 - (CH_2)_2 -$ 、
 $C_4 F_9 - (CH_2)_3 -$ 、
 $C_4 F_9 - (CH_2)_4 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_2 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_3 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_4 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_5 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_6 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_7 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_8 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_9 -$ 、
 $C_4 F_{11} - (CH_2)_{10} -$ 。

【0023】式1b'の具体例を挙げる。

【0024】

*記号は、下記の意味を示す。

R^{*1}, R^{*2} ：それぞれ独立に、1価ポリフルオロ炭化水素基。

R^{*3} ：エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基。

$X^1, X^2, X^3, X^4, \text{および} X^5$ ：それぞれ独立に、2価炭化水素基。

$R^{*1} - X^1 - \dots$ 式1a

$R^{*2} - X^2 - O - X^3 - \dots$ 式1b

10 $R^{*3} - X^4 - O - X^5 - \dots$ 式1c

【0019】 R^{*1}, R^{*2}, R^{*3} としては、それぞれ、上記の1価ポリフルオロ炭化水素基、または、エーテル性酸素原子を含む1価ポリフルオロ炭化水素基、の好ましい態様として説明した基が好ましい。 $X^1, X^2, X^3, X^4, \text{および} X^5$ は、それぞれ独立に、 $-(CH_2)_h -$ (ここで、hは1~10の整数、好ましくは2~4の整数である。)で表される直鎖のアルキレン基が好ましい。

【0020】さらに、1価含フッ素有機基(式1)は、20 下式1a'、下式1b'、または下式1c'で表される1価含フッ素有機基であるのが好ましい。ただし、式1a'、式1b'、および式1c'中の記号は、下記の意味を示す。

d: 1~18の整数、好ましくは6~12の整数。

e: 0~10の整数、好ましくは1~5の整数。

g: 1~18の整数、好ましくは4~12の整数。

X^1, X^2, X^3, X^4, X^5 ：それぞれ独立に、2価炭化水素基であり、好ましくは直鎖アルキレン基。

【0021】

【化3】

\dots 式1a'

\dots 式1b'

\dots 式1c'

【化4】 $F[CF(CF_3)_u CF_2 O], CF(CF_3)_v$
 $CH_2 O(CH_2)_w -$ 、

$F[CF(CF_3)_u CF_2 O], CF(CF_3)_v CH_2$
 $O(CH_2)_w -$ 、

40 $F(CF_2, CF_2, CF_2, O), CF_2, CF_2, CH_2 O$
 $(CH_2)_w -$ 。

【0025】式1c'の具体例を挙げる。ただし、下式中のペルフルオロアルキル基は直鎖構造であるのが好ましい。

$C_4 F_9 - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_3 -$ 、

$C_4 F_{11} - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_3 -$ 、

$C_4 F_{11} - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_4 -$ 、

$C_4 F_{11} - (CH_2)_2 - O - (CH_2)_5 -$ 。

【0026】フルオロシリコーン化合物(A)は、オルガノシロキサン単位(A¹)を必須とする。オルガノシリコキサン単位(A¹)としては、(R¹¹)(A¹⁰)Si

50

$O_{2/2}$ 、 $(A^{10})_2 SiO_{2/2}$ 、 $(A^{10})SiO_{3/2}$ 、 $(A^{10})_3 SiO_{1/2}$ 、 $(R^{11})(R^{12})(A^{10})SiO_{1/2}$ 、 $(R^{14})(A^{10})SiO_{1/2}$ [ただし、 A^{10} は1価含フッ素有機基(式1)を示し、 R^{11} および R^{12} は、それぞれ独立に1価有機基を示し、他の有機基が好みしい。] が挙げられる。

【0027】他の有機基とは、1価含フッ素有機基(式1)および1価加水分解性有機基(式2)以外の有機基であり、1価炭化水素基が好みしく、特にアルキル基が好みしい。アルキル基の炭素原子数は1~10が好みしく、特に1~4が好みしく、とりわけ1(すなわちメチル基)が好みしい。また、アルキル基は直鎖構造が好みしい。

【0028】フルオロシリコーン化合物(A)は、オルガノシロキサン単位(A^1)とともに下式2で表されるケイ素原子に1価加水分解性基が結合したオルガノシロキサン結合(A^2)を必須とするフルオロシリコーン化合物であるのが好みしい。

—(CH₂)_aSi(R¹)_b(Y)_c···式2
ただし、式2中の記号は以下の意味を示す。

R¹ : 1価有機基。

Y : 加水分解性基。

a : 1以上の整数。

b : 1、2または3。

【0029】1価加水分解性有機基(式2)におけるR¹は1価炭化水素基が好みしく、特にアルキル基が好みしい。これらアルキル基の炭素原子数は1~10が好みしく、特に1~4が好みしく、とりわけ1(すなわちメチル基)であるのが好みしい。アルキル基は直鎖構造が好みしい。

【0030】また、1価加水分解性有機基(式2)におけるYは加水分解性基を示し、塩素原子、臭素原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等が例示され、メトキシ基が好みしい。aは1~3の整数が好みしく、特に3が好みしい。bは2または3が好みしく、特に3が好みしい。

【0031】1価加水分解性有機基(式2)の具体例を挙げる。

—(CH₂)_aSi(OCH₃)_b、
—(CH₂)_aSi(CH₃)_b(OCH₃)_c、
—(CH₂)_aSi(Cl)_b、

$(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot [Si(R^7)(R^8)O]_m \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_k \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13}) \cdots$ 式3
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^7)(R^8)O]_n \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_m \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})$
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_m \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})$
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot Si(R^7)(R^{11})(R^{13})$

【0038】ただし、式中の記号は以下の意味を示す。
式におけるオルガノシロキサン単位の連なり方は、ブロックであってもランダムであってもよい。

R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³ : 前記式1で表される1価含フッ素有機基。

*—(CH₂)_aSi(CH₃)_bCl_c、
—(CH₂)_aSi(OCH₃)_b、
—(CH₂)_aSi(CH₃)_b(OC₂H₅)_c、
—(CH₂)_aSi(CH₃)_b(OCH₃)_c、
—(CH₂)_aSi(CH₃)_b(OCH₃)_c。
【0032】オルガノシロキサン単位(A^2)としては、 $(R^{16})(B^{10})SiO_{2/2}$ 、 $(B^{10})_2SiO$ _{2/2}、 $(B^{10})SiO_{3/2}$ 、 $(B^{10})_3SiO_{1/2}$ 、 $(R^{16})(R^{17})(B^{10})SiO_{1/2}$ 、 $(R^{16})_2(B^{10})SiO_{1/2}$ 、 $[B^{10}]_2SiO_{1/2}$ [ただし、 B^{10} は1価加水分解性有機基(式2)を示し、 R^{16} および R^{17} は、それぞれ独立に1価有機基を示し、他の有機基が好みしい。] が挙げられる。

【0033】フルオロシリコーン化合物(A)中には、オルガノシロキサン単位として、オルガノシロキサン単位(A^1)およびオルガノシロキサン単位(A^2)以外のオルガノシロキサン単位(A^3)を含むのが好みしい。

【0034】オルガノシロキサン単位(A^3)は、他の有機基のみがケイ素原子に結合したオルガノシロキサン単位である。オルガノシロキサン単位(A^3)としては、 $(R^{16})(R^{17})SiO_{2/2}$ 、 $(R^{17})_2SiO$ _{2/2}、 $(R^{16})(R^{17})(R^{18})SiO_{1/2}$ 、 $[R^{16}]_2SiO_{1/2}$ [ただし、 R^{16} 、 R^{17} 、および R^{18} は、それぞれ独立に、他の有機基が好みしい。] 等が挙げられる。

【0035】フルオロシリコーン化合物(A)のオルガノシロキサン単位の連なり方は、直鎖状または分岐状であるのが好みしく、特に直鎖状が好みしい。フルオロシリコーン化合物(A)が直鎖構造である場合、1価含フッ素有機基(式1)、および、1価加水分解性有機基(式2)の結合位置としては特に限定されず、 $SiO_{1/2}$ 単位または $SiO_{2/2}$ 単位のいずれに結合していくてもよく、 $SiO_{1/2}$ 単位に結合するのが好みしい。

【0036】また、フルオロシリコーン化合物(A)が分岐構造である場合には、ケイ素原子に1価有機基が結合していないシロキサン単位($SiO_{1/2}$ 単位)を含んでいてもよい。本発明における、フルオロシリコーン化合物(A)としては、下記化合物が好みしく、特に式3で表される化合物が好みしい。

【0037】
【化5】

$(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot [Si(R^7)(R^8)O]_m \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_k \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13}) \cdots$ 式3
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^7)(R^8)O]_n \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_m \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})$
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot [Si(R^9)(R^{10})O]_m \cdot Si(R^{11})(R^{12})(R^{13})$
 $(R^2)(R^3)(R^4)SiO \cdot [Si(R^5)(R^6)O]_n \cdot Si(R^7)(R^{11})(R^{13})$

12、およびR¹³ : それぞれ独立に1価有機基を示し、式1で表される1価含フッ素有機基または式2で表される1価加水分解性有機基であってもよい。

R⁵ : 前記式1で表される1価含フッ素有機基。

R' : 前記式2で表される1価加水分解性有機基。

n : 1 以上の整数。

m : 1 以上の整数。

k : 0 以上の整数。

R' 、 X 、 R^1 、 Y 、 a 、および b ：上記と同じ意味。

【0039】フルオロシリコン化合物（A）における
 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{13} は、他の有機基である場合が好ましく、
 特にメチル基が好ましい。また、nは1～30が好まし
 く、特に2～10が好ましい。mは1～10が好まし
 く、特に1～5が好ましい。kは0～100が好まし
 く、特に0～80が好ましい。なお、kが0である場合
 は、 $(R^9)(R^{10})SiO_{1/2}$ 単位は、存在しないこ
 とを意味する。n/m/kはフッ素含有量によって適宜
 変更されうるが、好ましくは(50～1)/1/(10
 0～1)であり、特には(30～10)/1/(100
 ～80)が好ましい。

〔0040〕さらに、フルオロシリコーン化合物（A）は、常温で流動状態にある化合物が好ましく、特にオイル状である化合物が好ましい。フルオロシリコーン化合物（A）の分子量は $4 \times 10^3 \sim 1 \times 10^6$ が好ましく、特に $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^4$ が好ましい。

〔0041〕フルオロシリコーン化合物（A）中のフッ素含有量は5～80重量%が好ましく、特に10～50重量%が好ましい。フルオロシリコーン化合物（A）中の加水分解性基含有基（式2）の数は1～10が好ましく、特に1～5が好ましい。式3で表される化合物の具体例としては、下記化合物が挙げられる。ただし、下式中、A¹¹は、-(CH₂)₃OCH₂CF(CF₃)₂[OCF₂CF(CF₃)₂]₃Fを示す。

[0042]

$$[\text{化6}]\ (\text{CH}_3)_2\text{Si}\cdot[\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CF}_3)_2\text{CF}_3](\text{CH}_2)_2\text{O}]\cdot[\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_4\cdots[\text{Si}[(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{OCH}_3)_2](\text{CH}_2)_2\text{O}]\cdot\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{O}.$$

$[(CH_3O)_2Si(CH_2)_2](CH_3)_2SiO\cdot\{Si[(CH_2)_2(CF_3)_2]CH_3O\}\cdot\cdots[Si(CH_2)_2O]_4\cdot Si(CH_2)_2[(CH_2)_2Si(OCH_3)_2] \cdot (CH_3)_2SiO\cdot[SiA^{1-}(CH_3O)]\cdot[Si(CH_2)_2O]\cdot\cdots\{Si[(CH_2)_2Si(OCH_3)_2](CH_3O)\}\cdot Si(CH_3)_3$

$$[(\text{CH}_2\text{O}), \text{Si}(\text{CH}_2)_2] (\text{CH}_2)_2 \text{SiO} \cdot \{\text{SiA}^{\text{I}} (\text{CH}_2\text{O})\}, \cdots [\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{O}]_{4,5} \cdot \text{Si}(\text{CH}_2)_2 [(\text{CH}_2)_2 \text{Si}(\text{OCH}_2)_3],$$

$(CH_3)_2SiO \cdot Si[(CH_3)_2Si(OCH_3)_3]_2(CH_3)O \cdot Si(CH_3)_2O \cdot Si[(CH_3)_2Si(OCH_3)_3]_2(CH_3)O \cdot Si(CH_3)_2O$

$$[(CH_3)_2Si(CH_2)_2]_2[CH_3]_2SiO-Si[(CH_3)_2O(CH_2)_2]_2Si]$$

$$H_2O]_2 \cdot [Si(CH_3)_2O]_2 \cdot Si(CH_3)_2[(CH_2)_2Si(OCH_3)_2]_2]$$

[2.2.4.2] ヨルキヨウヒヨウ化合物 (A) の製造方法

法としては、1-仙台ノツ系有機基（式1）が結合した環状ポリシロキサン、1-価加水分解性有機基（式2）が結合した環状ポリシロキサン、および必要に応じて他の有機基が結合した環状ポリシロキサンとを、ジシロキサンとともに共加水分解する方法（特開平8-30202

10

0) が挙げられる。

【0044】また、1価加水分解性有機基（式2）が結合した環状ボリシロキサン、水素原子が結合した環状ボリシロキサン、およびジシロキサンとを共加水分解する等の方法で、ケイ素原子に直接結合した水素原子および1価加水分解性基有機基（式2）を有するヒドロシリコーン化合物とし、このヒドロシリコーン化合物に下式4または5で表される化合物等をヒドロシリル化する方法も採用できる。ただし、式4および式5中のX⁶およびX⁷は、それぞれ独立して、単結合または2価炭化水素基を示し、単結合またはアルキレン基が好ましい。

$$R' - X^* - CH_2, CH=CH_2 \quad \cdots \text{式4}$$

R' - X' - O - CH₂ - CH=CH₂ · · · 式5

【0045】フルオロシリコーン化合物（A）を添加する利点は、フッ素樹脂と無機酸化物の隙間を埋め、撥水性の経時劣化を防止できることにある。フッ素樹脂と無機酸化物の表面自由エネルギー差が大きいため、フッ素樹脂と無機酸化物との間に隙間が発生し、長期の使用によって隙間に水が侵入して撥水性が低下する。そこで、低表面自由エネルギーを有するフルオロシリコーン化合物（A）を添加することにより、長期の使用においても撥水性の低下を防止できる。

〔0046〕本発明におけるフッ素樹脂は、熱可塑性または熱硬化性のフッ素樹脂である。フッ素樹脂としては、末端基が部分的または完全にフッ素化されているのが好ましく、テトラフルオロエチレン樹脂、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体樹脂、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロブロビレン共重合体樹脂またはフッ化ビニル樹脂が好ましい。なお、上記フルオロシリコーン化合物（A）でもあるフッ素樹脂については、本発明ではフッ素樹脂から除外する。フッ素樹脂は2種以上を用いてもよい。フルオロシリコーン化合物（A）の割合は、フッ素樹脂100重量部に対して1～50重量部が好ましい。

【0047】本発明の塗料組成物は、フッ素樹脂とフルオロシリコーン化合物（A）にさらに無機酸化物を含んでもよい。無機酸化物としては、酸化チタンが好ましく、特にアナターゼ型またはルチル型の結晶構造の酸化チタンが好ましい。酸化チタンは光触媒作用を有するた

40 め、本発明における無機酸化物として好ましい。
【0048】酸化チタンを含むことにより、窒素酸化物を含む排気ガス、粉塵、たばこのヤニ等に対する耐汚れ性が向上し、撥水性の耐久性が得られる。また、酸化チタンは、紫外線によって処理基材表面に付着した有機物質を二酸化炭素と水に分解するため、大気浄化性、抗菌性または消臭性が要求される分野にも適用できる。酸化チタンは、太陽光だけでなく蛍光灯でも光触媒作用を有するため、酸化チタンを含む塗料組成物は屋外でも室内でも適用できる。

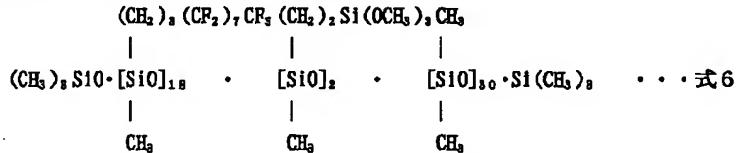
50 【0049】光触媒作用のある酸化チタンは汚れを分解

するため、通常の塗料に酸化チタンを添加した塗膜では酸化チタンの強力な反応により塗膜自身が分解されショーキングを起こすが、本発明の塗料組成物は、フッ素樹脂およびフルオロシリコーン化合物（A）がフッ素系であり、フッ素原子と炭素原子との強い結合力（C-Fの結合エネルギー：116 kcal/mol）により、酸化チタンによっても分解されず、表面に付着した汚れのみが分解される。

【0050】また、シリカを添加することにより、塗膜の強度が向上する。無機酸化物の割合は、フッ素樹脂100重量部に対して0.1～50重量部が好ましい。

【0051】本発明の塗料組成物を用いて形成した塗膜は、撥水性を有するため撥水性、難着雪性または難着氷性が必要とされる物品に使用できる。撥水性が必要な物品としては傘などの雨具が挙げられ、難着雪性または難着氷性が必要とされる物品に使用できる。

品としては傘などの雨具が挙げられ、難着雪性または難着氷性が必要とされる物品に使用できる。



【0054】【例2】フルオロシリコーンオイルを用いない他は例1と同様にして、塗料組成物を作製して試験基材を得た。

【0055】【例3】酸化チタンを用いない他は例1と同様にして、塗料組成物を作製して試験基材を得た。

【0056】【例4】シリカを用いない他は例1と同様にして、塗料組成物を作製して試験基材を得た。

【0057】【評価方法】上記で得た試験基材をつきの方法で評価した。結果を表1に示す。

(1) 撥水性

試験基材表面に約4 μL (4 × 10⁻⁹ m³) の水滴を滴下して、協和界面化学（株）製の接触角計を用いて水の接触角（単位：度）を測定した。測定は室温23°Cで行い、測定数5点の平均値を採用した。該値が大きいほど撥水性が高いことを示す。

(2) 耐久性

屋外暴露を行い、撥水性の経時変化を測定した。試験基材は日当たりのよい屋上（神奈川県横浜市）に設置された暴露台に、傾斜角45度、南向きに設置し、300日間暴露した。300日後の試験基材について、水の接触角を測定した。また、この屋外暴露後300日が経過し試験基材表面を手でこすり、剥離の有無を観察した。

【0059】

* 着氷性が必要な物品としては豪雪地の建物の屋根および無線通信用アンテナなどが挙げられる。

【0052】

【実施例】【例1】フッ素樹脂としてテトラフルオロエチレン樹脂粉末（平均分子量8500、平均粒径1 μm）100重量部、下式6で表されるフルオロシリコーン（オイル状、ランダム）2重量部、酸化チタン（アナターゼ型の粉末、平均粒径50nm）2重量部、シリカ1.5重量部を、溶剤の酢酸ブチルで希釈し、ボールミルを用いて攪拌して塗料組成物を作製した。得られた塗料組成物を、エポキシ樹脂を主材料とするFRP板にスプレー塗装して試験基材を得た。

【0053】

【化7】

【表1】

	初期撥水性	300日後撥水性	剥離
1	130	125	無
2	95	100	無
3	130	100	無
4	130	100	有

【0060】

【発明の効果】本発明の塗料組成物は、フルオロシリコーン化合物を含むため長期間水に浸漬される環境においても、高い撥水性を保持できる。すなわち、本発明の塗料組成物を用いて塗膜を形成した処理基材は、撥水性、難着雪性または難着氷性の耐久性に優れる。また、本発明の塗料組成物に無機酸化物を含む場合は、塗膜表面に付着する汚れを分解することで撥水性の耐久性に優れる。さらに、窒素酸化物を含む排気ガス、粉塵、砂塵、たばこのヤニ等に対する耐汚れ性、大気浄化性、抗菌性、消臭性の効果も有し、屋外および室内における適用について優れた効果を奏する。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J035 BA01 CA02U CA021 CA061
CA16M CA16N CA161 EA01
FB01 GA08 GB05 LA03 LB01
4J038 CD101 CD121 CD131 DL072
HA216 HA446 JC31 NA05
NA07 PB05 PB06 PC02 PC06